

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTCHRIFT 139 661

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

Int. Cl.³

(11) 139 661 (45) 16.01.80 3(51) C 08 F 8/00
(21) WP C 08 F / 191 173 (22) 10.02.76

-
- (71) VEB Chemische Werke Buna, Schkopau, DD
(72) Balleyer, Winfried, Dipl.-Ing.; Götz, Reiner, Dr.-Ing.;
Griehl, Volker, Dipl.-Chem.; Stubenrauch, Dieter, DD
(73) siehe (72)
(74) Dr. Harry Schlieff, Kombinat VEB Chemische Werke Buna,
4212 Schkopau
-

- (54) Verfahren zum Carboxylieren von „lebenden“ Polymeren
-



Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Carboxylieren von „lebenden“ Polymeren mit einem Molekulargewicht von 1 000 ÷ 20 000, die nach einem anionischen Polymerisationsmechanismus hergestellt wurden, mit einem geeigneten gasförmigen Reagens, insbesondere Kohlendioxid, zu einem Polymeren mit endständigen Carboxylgruppen.

Es ist bekannt, daß die Carboxylierungsreaktion von „lebenden“ Polymeren mit einem geeigneten gasförmigen Reagens, insbesondere Kohlendioxid, mehrere typische Kennzeichen aufweist bzw. Folgeerscheinungen nach sich zieht.

So sind die Reaktionspartner grundsätzlich zu einem Umsatz mit hoher Geschwindigkeit befähigt.

Weiterhin ist die Carboxylierung mit einer sprunghaften Erhöhung der Viskosität der Reaktionsmasse gekoppelt, welche aus den starken Assoziationskräften zwischen den endständigen Carboxylatgruppen der Polymermoleküle des Reaktionsproduktes resultiert. Der Grad der Viskositätserhöhung ist dabei um so größer, je höher der Carboxylatgruppengehalt oder gleichbedeutend, je niedriger die Molmasse des Reaktionsproduktes ist.

Die mit Beginn der Carboxylierungsreaktion auftretenden Assoziationskräfte und die sich daraus ergebende Viskositätserhöhung der Reaktionsmasse sind durch Zugabe eines größeren oder kleineren Anteils an polarem Lösungsmittel, z.B. Tetrahydrofuran, Äthyläther zur „lebenden“ Polymerlösung mehr oder minder kompensierbar. Neben der die Fluidität des Reaktionsproduktes beeinflussenden Wirkung eines Äthers kann dieser mit dem „lebenden“ Polymeren unter Ätherspaltung reagieren, wobei die „lebenden“ Kettenenden des Polymeren zerstört werden.

Bei niedermolekularen „lebenden“ Polymerlösungen mit einem geringen bzw. überhaupt keinem Gehalt an polarem Lösungsmittel führt die mit der Carboxylierung gekoppelte Viskositätserhöhung bis zur Ausbildung einer Gel- bzw. Feststoffstruktur.

Letztlich läuft neben der Carboxylierungsreaktion zwischen nebeneinander angeordneten „lebenden“ Polymermolekülen

einerseits und Polymermolekülen mit endständigen Carboxylgruppen andererseits eine Kopplungsreaktion unter Bildung von Verbindungen mit höherer Molmasse (z.B. Ketone, Carbinole usw.) ab. Die Auswirkungen dieser Kopplungsreaktion äußern sich am Reaktionsprodukt in Form eines Anstieges der Molmasse und eines Absinkens des Carboxylgruppengehaltes.

Neben diesen Carboxylierungsreaktionen sind weitere Verfahren zur Umsetzung von „lebenden“ Polymeren mit einem geeigneten gasförmigen Reagens, insbesondere Kohlendioxid, bekannt.

So wird in eine sich langsam mit 10 U/min drehende und mit Kohlendioxid als geeignetes gasförmiges Reagens gefüllte Trommel „lebende“ Polymerlösung mit einer Konzentration bis zu 16 Gew.-%, einem Anteil an polarem Lösungsmittel von 15 Gew.-%, und mit einer Temperatur 20 bis 40 °C kontinuierlich als homogener Film bis zu einer Dicke von 5 mm, aber vorzugsweise 2 mm, auf die Trommelinnenwand eingefahren.

Die Reaktionszeit der Carboxylierung beträgt mehr als 0,5 s, vorzugsweise 1 bis 30 s, bis das Reaktionsprodukt mit Hilfe von Schabemessern aus der Carboxylierungstrommel entfernt wird.

Zur Durchführung der Carboxylierungsreaktion dient bei einem weiteren Verfahren entweder ein einfaches T-Rohrstück oder eine T-förmig gestaltete Mischbatterie zur Erzeugung von Heißwasser aus Dampf und Kaltwasser. Dabei tritt in den ersten Schenkel des T-Rohrstückes bzw. den Kaltwasserzulauf der Mischbatterie die „lebende“ Polymerlösung mit folgenden Stoff- und Zustandsparametern ein:

Molmasse:

1 000 bis 150 000 kg/kmol, vorzugsweise weniger als 20 000 kg/kmol;

Polymerkonzentration der Lösung:

weniger als 20 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 12 Gew.-%

Art des polaren Lösungsmittels in der Lösung:

aliphatische und cyclische Mono- und Polyäther sowie Trialkylamine

Konzentration an polarem Lösungsmittel in der Lösung:

0,05 ÷ 15 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 5 Gew.-% oder 5 bis 10 Gew.-%

Temperatur bei Eintritt in das T-Rohr:

-50 ÷ +15 °C, vorzugsweise weniger als 0 bis 7 °C

Druck bei Eintritt in das T-Rohr:

1,4 bis 6 at (Ü)

Durchsatz:

bis 15 l/min

In den zweiten Schenkel des T-Rohrstückes bzw. den Dampfeingang der Mischbatterie, welcher in der Mischkammer der Batterie in Form einer Düse endet, tritt das geeignete gasförmige Reagens wiederum mit folgenden Zustandsparametern an:

Verhältnis Überschuß zu stöchiometrischem Bedarf an CO₂: größer 2, vorzugsweise 5 ÷ 50 (zur Aufbringung der Mischenergie)

Druck bei Eintritt in das T-Rohr:

1 bis 3 at (Ü)

Temperatur bei Eintritt in das T-Rohr:

Umgebungstemperatur

Durchsatz:

0,3 bis 3 kg/min

Im Bereich der Einmündung des ersten und zweiten in den dritten Schenkel des T-Rohrstückes bzw. in der Mischkammer der Mischbatterie läuft dann die Carboxylierungsreaktion zwischen „lebenden“ Polymeren und geeignetem gasförmigen Reagens ab, wobei das Reaktionsprodukt anschließend am Ende des dritten Schenkels vom T-Rohrstück bzw. am Warmwasserstutzen der Mischbatterie austritt und dabei folgende Stoff- und Zustandsparameter besitzt:

Reaktionszeit:

bis 5 s, vorzugsweise weniger als 2 s

Reaktionstemperatur:

bis 16 °C, vorzugsweise etwa 0 °C

Zustandsdruck im Reaktionsproduktspeicher:

bis 0,5 at (Ü)

COOH-Gehalt:

1,1 bis 1,57%

Zur Carboxylierung von „lebenden“ Polymeren mit einem geeigneten gasförmigen Reagens ist schließlich ein drittes Verfahren bekannt, bei dem die zur Durchführung der Umsetzung notwendige Mischung der Reaktionspartner durch eine zentrifugal beschleunigte Zerteilung der „lebenden“ Polymerlösung bei etwa 4,5 °C mit Hilfe einer in einem Behälter von 0,75 m Durchmesser und 2,4 m Höhe angeordneten rotierenden Scheibe in die unter 10 at (Ü) im Behälter vorliegende gasförmige Kohlendioxidatmosphäre erfolgt. Nach diesem Verfahren werden täglich 92 kg Polymerlösung mit 164 kg Kohlendioxid zur Reaktion gebracht, wobei die Polymerlösung zu 80 bis 90 Gew.-% Toluol als Lösungsmittel enthält. Der zur Polymerisation verwendete Initiator besteht zu etwa 90 Gew.-% aus einem Gemisch von Tetrahydrofuran und Diäthyläther, das ebenfalls in der Polymerlösung vorliegt. Ein großer anwendungstechnischer Gebrauchswert, insbesondere eine hohe mechanische Festigkeit eines aus flüssigen Elastomeren hergestellten Finalproduktes basiert auf einer großen Vernetzungsdichte im Bereich der Produktfeinstruktur. Zur Erzielung einer derartigen Vernetzungsdichte ist jedoch eine Carboxylierung mit nahezu quantitativem Umsatz erforderlich. Bedingt durch die eingangs erläuterten reaktionstypischen Kennzeichen bzw. Folgeerscheinungen der Carboxylierung ist nun eine Anlagerung jeweils einer COOH-Gruppe an jedes der beiden endständigen Alkalimetallatome aller „lebenden“ Polymermoleküle mit Hilfe der drei bekannten Verfahren nur zum Teil erreichbar. Denn zur beispielsweise nahezu vollständigen Unterdrückung der unerwünschten Kopplungsreaktion als eine wesentliche Bedingung, ist ein sehr schneller Fortgang der Carboxylierungsreaktion erforderlich, der wiederum eine

intensive Mischbarkeit beider Reaktionspartner voraussetzt. Diese anfänglich intensive Mischbarkeit oder sehr schnelle konvektive Erneuerung der Reaktionsfläche zwischen beiden Reaktionspartnern kommt jedoch relativ schnell durch die Bildung des gas- bis feststoffartigen Reaktionsproduktes an dieser Fläche zum Erliegen. Das heißt, eine anfänglich hohe, durch die konvektive Kontaktierung der Reaktionspartner bedingte Carboxylierungsgeschwindigkeit sinkt analog mit dem relativ schnell wachsenden Anteil einer durch Diffusion geprägten Reaktionspartnerkontaktierung, so daß eine Unterdrückung der Kopplungsreaktion mit entsprechender Beschleunigung abgebaut wird.

Im Rahmen der drei bekannten Verfahren wird nun die sprunghafte Viskositätserhöhung der Reaktionsmasse bis zur Gel- oder Feststoffbildung bzw. der schnelle Abfall der Carboxylierungsgeschwindigkeit verbunden mit einer Beschleunigung der Kopplungsreaktion zum Teil dadurch kompensiert, indem einerseits der Anteil an „lebenden“ Polymeren in der Lösung auf 8 bis 12 Gew.-% begrenzt und andererseits die „lebende“ Polymerlösung bis zu einem Anteil von 15 Gew.-% mit einem polaren Lösungsmittel versetzt wird. Beide Kompensationsmaßnahmen bedeuten jedoch eine Verschlechterung der Verfahrensökonomie, weil sich sowohl die Investitions- als auch Betriebskosten zur Isolierung der Polymeren vom Lösungsmittelgemisch und zur Trennung des Lösungsmittelgemisches in seine Bestandteile erhöhen. Die für die Funktionstüchtigkeit des Wirkprinzips der drei bekannten Verfahren lebensnotwendige Fluiditätsverbesserung der Reaktionsmasse durch den Einsatz eines Äthers bringt neben der genannten Verschlechterung der Verfahrensökonomie einen weiteren Nachteil für die Reaktionsproduktqualität mit sich, der aus den erläuterten der Ätherspaltreaktion resultiert.

Zweck der Erfindung ist es, die Nachteile der bekannten Carboxylierungsverfahren zu eliminieren, die Carboxylierung „lebender“ Polymerer ökonomischer zu gestalten. So soll die bekannte sprunghafte Viskositätserhöhung der Reaktionsmasse den Reaktionsablauf nicht störend beeinflussen. Die Verwendung

von polaren Lösungsmitteln zur Erhöhung der Fluidität der Reaktionsmasse und somit zur Unterdrückung der nachteiligen Kopplungsreaktion soll weitgehend eingeschränkt werden. Die nachteilige Ätherspaltung soll vermieden werden. Kopplungsreaktionen selbst sollen vermieden werden, um einen hohen Carboxylgehalt im Reaktionsprodukt zu erzielen. Schließlich soll die Funktionalität dieser Produkte dem theoretisch möglichen Wert von 2,0 nahekomen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Carboxylieren von „lebenden“ Polymeren mit einem geeigneten gasförmigen Reagens, insbesondere Kohlendioxid, zu entwickeln, bei dem die Carboxylierungsreaktion nahezu quantitativ und ohne Nebenreaktionen erfolgt, d.h. bei dem die obigen Anforderungen erfüllt sind.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß mit Hilfe eines mit sehr großer Geschwindigkeit aus dem konzentrischen Ringspalt einer Zweistoffdüse austretenden gasförmigen Stromes eines geeigneten Reagens, insbesondere Kohlendioxid, ein gleichzeitig mit einer geringeren Geschwindigkeit aus der zentralen Öffnung der Düse austretender flüssiger Strom einer „lebenden“ Polymerlösung in sehr kleine Partikel zerstäubt wird, welche unmittelbar vor der Düse augenblicklich zu Gel- oder Feststoffteilchen carboxyliert und mit hoher Geschwindigkeit aus der Reaktionszone getragen werden. Das Verhältnis der Strömungsgeschwindigkeiten von Polymerlösung zu gasförmigen Reagens beträgt 1 : 20 bis 1 : 600, vorzugsweise 1 : 50 bis 1 : 350.

Überraschend wurde gefunden, daß „lebende“ Polymerlösungen mit einer mittleren Molmasse von 1 000 bis 20 000, vorzugsweise 2 000 bis 10 000, welche keinen oder einen nur geringen Anteil polaren Lösungsmittels aufweisen und welche bis zu 40 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 30 Gew.-%, Polymeres enthalten, mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens nahezu quantitativ mit Kohlendioxid, bei gleichzeitig weitgehender Unterdrückung der Kopplungsreaktion umgesetzt werden. Der für den nahezu quantitativen Ablauf der Carboxylierungsreaktion erforderliche Zerstäubungsgrad der „lebenden“ Polymerlösung, die eine zum

Teil recht hohe Zähigkeit aufweist, welche aus dem genannten Bereich der Molmasse und der Lösungskonzentration sowie der Zustandstemperatur der Polymerlösung von -20 bis -5°C vor der Düse resultiert, erfordert für den flüssigen wie den gasförmigen Reaktionspartner einen Düsenvordruck von 2,5 bis 15 at (Ü).

Der Vordruck für den flüssigen Reaktionspartner ist geringer als für den gasförmigen. Der dabei gegenüber dem stöchiometrischen Bedarf erforderliche Überschuß an Kohlendioxid beträgt das 10- bis 30fache.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können „lebende“ Polymere aus konjugierten Dienen, wie beispielsweise 1,3-Butadien und Isopren, oder aus monovinylaromatischen Monomeren, wie beispielsweise Styrol und α -Methylstyrol, sowie Copolymere aus einem konjugierten Dien und einer monovinylaromatischen Verbindung carboxyliert werden.

Die „lebenden“ Polymeren werden nach bekannten Verfahren der Polymerisation der Monomeren in Gegenwart von Organolithium- oder Organonatriumverbindungen, die mindestens zwei Alkalimetallatome je Molekül enthalten und in einem Kohlenwasserstofflösungsmittel, wie beispielsweise n-Hexan, n-Heptan, Benzol, Toluol oder Cyclohexan hergestellt.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren läuft die Carboxylierungsreaktion mit derart hoher Geschwindigkeit ab, daß die bekannte sprunghafte Viskositätserhöhung der Reaktionsmasse keinen störenden Einfluß auf den Reaktionsablauf ausübt.

Die Verwendung des nach dem Stand der Technik zur Erhöhung der Fluidität der Reaktionsmasse und somit zur Einschränkung der Kopplungsreaktion erforderlichen Anteils an polaren Lösungsmitteln im Reaktionsgemisch kann erfindungsgemäß entfallen.

Die bekannte, nachteilige Ätherspaltung wird vermieden. Erfindungsgemäß werden Kopplungsreaktionen beim Carboxylieren weitgehend unterdrückt, was aus dem etwa halb so hohen Carboxylgehalt einer nach der DE-AS 1 520 468 hergestellten und nach diesem Stand der Technik mit CO_2 carboxylierten Polybutadienlösung hervorgeht im Vergleich zum Carboxylgehalt dieser Lösung, die erfindungsgemäß carboxyliert wurde (vgl. Beispiel 1).

Neben dem hohen Carboxylgehalt der Produkte aus dem erfindungsgemäßen Verfahren entspricht die Funktionalität dieser Produkte nahezu dem theoretisch möglichen Wert von 2,0. Sie liefern ihrerseits Finalprodukte mit hoher Vernetzungsdichte und somit mit großem technischen Gebrauchswert, insbesondere hoher mechanischer Festigkeit.

Insgesamt bringt das erfindungsgemäße Verfahren mehr ökonomische Vorteile als Carboxylierungen nach bekanntem Stand der Technik.

Die Erfindung soll nachstehend an Ausführungsbeispielen erläutert werden:

Beispiel 1:

Eine Polybutadienlösung wurde wie im Beispiel 2 der DE-Auslegeschrift 1 520 468 nach folgender Rezeptur hergestellt:

1,3-Butadien:	100 Gew.T.
Cyclohexan:	780 Gew.T.
1,2-Dilithium-1,2-diphenyläthan:	50 m Mol/ 100 Gew.T. Butadien (gelöst in einem Tetrahydrofuran/Diäthyläther-Gemisch)
Temperatur:	50 °C
Zeit:	1 h

Die Konzentration des gebildeten Dilithium-Polybutadiens in der Lösung betrug 9 Gew.-%. Das Polybutadien hatte ein Molekulargewicht von 2 000. Das Polymere wurde mittels einer Zweistoffdüse carboxyliert, indem die auf -10 °C vorgekühlte Polymerlösung unter einem Druck von 3 at (Ü) der Düse mit einer Geschwindigkeit von 11 l/h zugeführt wurde. Das CO₂ wurde unter einem Druck von 8 at (Ü) mit einer Geschwindigkeit von 2 800 l/h zudosiert.

Das carboxylierte Polymere fiel als weißes, festes Material an und wurde mit wasserfreier HCl in die Carbonsäure überführt, wobei sich das Gel wieder vollständig verflüssigt und LiCl ausfällt.

Überschüssige HCl wurde mit fester Soda neutralisiert und

überschüssige Soda sowie das LiCl abzentrifugiert und nach der Stabilisierung der Polymerlösung mit 1 Gew.T. Phenyl- β -naphtylamin pro 100 Gew.T. Polymeres das Lösungsmittel entfernt. Es wurde das Molekulargewicht des Polymeren durch Dampfdruckosmose und der Carboxylgehalt bestimmt.

Das Molekulargewicht betrug 2 150 und der Carboxylgehalt 3,86%, was einer Funktionalität von 1,85 entspricht, d.h. daß das bifunktionelle lebende Polybutadien fast vollständig carboxyliert wurde. Wie das Molekulargewicht zeigt, traten auch keine Kopplungsreaktionen auf.

Das in der oben erwähnten Auslegeschrift mittels T-Rohr carboxylierte Polymere wies nur einen Carboxylgehalt von 1,57% auf.

Beispiel 2:

Ein bifunktionelles, Li-endständiges Polybutadien mit einem Molekulargewicht von 2 000 wurde als 35 Gew.-%ige Heptanlösung unter den gleichen Bedingungen wie im Beispiel 1 carboxyliert und aufgearbeitet.

Das Molekulargewicht des carboxylierten Polybutadiens betrug 2 100 und der Carboxylgehalt 4,1%. Daraus ergibt sich eine Funktionalität von 1,92.

Beispiel 3:

Eine 25 Gew.-%ige Heptanlösung eines Polybutadiens, das an jedem Kettenende ein Li-Atom und ein Molekulargewicht von 5 000 aufwies, wurde auf -10 °C vorgekühlt und unter einem Druck von 2,5 at (Ü) mit einer Geschwindigkeit von 3 l/h durch die Düse geleitet. Das CO₂ wurde der Düse mit einem Druck von 6 at (Ü) und einer Geschwindigkeit von 650 l/h zugeführt. Das carboxylierte Polymere hatte ein Molekulargewicht von 5 100 und einen Carboxylgehalt von 1,69%. Das entspricht einer Funktionalität von 1,9.

Erfindungsansprüche:

1. Verfahren zum Carboxylieren von „lebenden“ Polymeren mit einem Molekulargewicht von 1 000 bis 20 000, vorzugsweise 2 000 bis 10 000, in Lösungsmitteln, die nach einem anionischen Polymerisationsmechanismus hergestellt wurden, mit einem stöchiometrischen Überschuß eines geeigneten gasförmigen Reagens, insbesondere Kohlendioxid, zu einem Polymeren mit endständigen Carboxylgruppen, dadurch gekennzeichnet, daß mit Hilfe eines mit sehr großer Geschwindigkeit aus dem konzentrischen Ringspalt einer Zweistoffdüse austretenden gasförmigen Stromes dieses Reagens ein gleichzeitig mit geringerer Geschwindigkeit aus der zentralen Öffnung der Düse austretender flüssiger Strom einer bis zu 40 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 30 Gew.-%, lebende Polymere enthaltenden Lösung in sehr kleine Partikel zerstäubt wird, wobei der Düsenvordruck 2,5 bis 15 at (Ü) beträgt und für die Polymerlösung geringer ist als für das gasförmige Reagens ist, das Verhältnis der Strömungsgeschwindigkeiten von Polymerlösung zu gasförmigem Reagens 1 : 20 bis 1 : 600, vorzugsweise 1 : 50 bis 1 : 350 und der stöchiometrische Überschuß an gasförmigem Reagens das 10- bis 30fache der „lebenden“ Polymeren beträgt.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerlösung kein polares, sondern lediglich ein Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel enthält.